

Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung von wässrigen Dispersionen der Mischungen als Leimungsmittel für Papier und Papierprodukte.

10 Wässrige Alkylketendispersionen und Verfahren zu ihrer Herstellung durch Emulgieren von geschmolzenen Alkyldiketen in Wasser in Gegenwart von kationischer Stärke und einem anionischen Dispergiemittel als Stabilisator unter Einwirkung von Scherkräften sind bekannt, vgl. US-A-3,223,544.

15 Aus der EP-A-0 353 212 sind Leimungsmittel für Papier bekannt, die z.B. durch Emulgieren eines Fettalkyldiketens in Gegenwart einer kationischen Stärke mit einem Amylopektingehalt von mindestens 85%, vorzugsweise 98 bis 100%, und einem Kationisierungsgrad (D.S.) von 0,04 bis 0,4 in Wasser erhältlich sind.

20 Aus der WO-A-00/23651 sind wässrige, anionisch eingestellte Leimungsmitteldispersionen bekannt, die beispielsweise durch Dispergieren von Alkyldiketen in Gegenwart von anionischen Dispergiemitteln als alleinigem Stabilisator für die dispergierten Alkyldiketene erhältlich sind.

25 Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung von wässrigen Leimungsmitteln auf Basis von Fettalkyldiketen wird mindestens ein Fettalkyldiketen aufgeschmolzen und in Gegenwart eines anionischen Emulgators und einer kationischen Stärke bei Temperaturen oberhalb von 80°C in Wasser emulgiert. Bei diesen Temperaturen wird die Stärke aufgeschlossen und liegt als kolloidale Lösung vor. Die in Wasser dispergierten Alkyldiketene haben beispielsweise Teilchengrößen von 0,5 bis 5 µm. Der Emulgator stabilisiert die bei der Hochdruck-Emulgierung entstehenden Tropfen sofort und die Stärke legt sich als Schutzkolloid um die so stabilisierten Tropfen. Dieses führt zu einer Langzeitstabilisierung der Tropfen während der Herstellung der Emulsion und bewirkt nach dem Abkühlen der Emulsion eine Stabilisierung der festen Teilchen der dann vorlie-

30

35 genden wässrigen Dispersion.

Handelsübliche wässrige Leimungsmitteldispersionen auf Basis von Alkyldiketen haben nur einen relativ geringen Feststoffgehalt (ca. 25 Gew.-%). Man ist deshalb ge-

40

sind die nach dem Stand der Technik hergestellten Dispersionen nur einige Monate stabil, weil sofort nach der Herstellung eine langsame Hydrolyse und Decarboxylierung der Fettalkyldiketene einsetzt, was dazu führt, dass sich verschlossene Gebinde, die solche Leimungsmittel enthalten, langsam aufblähen. Auch sind die Dispersionen we-

gen des großen Unterschieds in der Dichte der kontinuierlichen Phase und der dispersen Phase einem langsamen Aufnahmeprozess unterworfen, der dazu führt, dass sich das disperse System auftrennt. Außerdem sind auch Verdickungsvorgänge bekannt, die ebenfalls die Qualität der Alkyldiketendispersionen bei längerer Lagerung verschlechtern.

Außerdem ist die Verwendung von wässrigen Dispersionen von Alkenylbernsteinsäureanhydriden als Reaktivleimungsmittel für Papier bekannt, vgl. EP-A-0 609 879, EP-A-0 593 075 und US-A-3,102,064.

In der EP-A-0 118 240 wird destrukturierte Stärke beschrieben. Man erhält sie, indem man Stärke auf eine Temperatur oberhalb der Schmelz- und Glasübergangstemperatur erhitzt. Aus der EP-A-0 400 531 sind auf destrukturierter Stärke beruhende Mischungen bekannt, die zur Herstellung von beispielsweise biologisch abbaubaren Folien verwendet werden können. Sie sind durch Mischen von nativer Stärke mit einem hochsiedenden Plastifizierungsmittel wie Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Sorbit, und einem Destrukturierungsmittel wie Harnstoff, Alkalimetallhydroxid oder Erdalkalimetallhydroxid in einem Extruder bei Temperaturen von 120 bis 170°C erhältlich.

Aus der WO-A-00/03612 ist ein Verfahren zur Herstellung von Arzneiformen oder Vorstufen davon bekannt. Man plastifiziert Polysaccharide und/oder Derivate davon, vorzugsweise Stärke und/oder Stärkederivate, und mindestens eine pharmazeutisch wirksame Substanz in einem Extruder in Gegenwart von Wasser. Bei Verwendung eines zwangsfördernden Extruders ist beispielsweise ein Wassergehalt von 15 Gew.-% ausreichend.

Aus der DE-C-100 62 848 ist ein wasserformbeständiges, thermoplastisches Stärkematerial bekannt, das durch Extrusion von nativer Stärke mit einem Destrukturierungsmittel mit einem Anteil von 30 bis 60 Gew.-% in einem Doppelwellenextruder bei 65 bis 120°C und einer anschließenden Lagerung zur Retrogradation erhältlich ist.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Leimungsmittelmischung zur Verfügung zu stellen, die einen möglichst geringen Wassergehalt aufweist und die leicht in Wasser dispergierbar ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit festen Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke, die erhältlich sind durch Mischen mindestens eines Reaktivleimungsmittels mit mindestens einer Stärke in einer Schmelze in Gegenwart mindestens eines Destrukturierungsmittels für Stärke unter Einwirkung von Scherkräften bei Temperaturen von 65 bis 250°C und Abkühlen der Schmelze auf Raumtemperatur. Feste Mischung bedeutet, dass die miteinander vermischten Komponenten bei Raum-

temperatur (20°C) in Form eines feinteiligen Gemenges oder Agglomerates bzw. als fest-in-fest-Dispersion vorliegen.

5 Geeignete Reaktivleimungsmittel sind beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe der C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketene, der C₁₂- bis C₃₀-Alkylbernsteinsäureanhydride, der C₁₂- bis C₃₀-Alkenylbernsteinsäureanhydride oder Mischungen der genannten Verbindungen. Als Stärke wird vorzugsweise mindestens eine kationische Stärke eingesetzt. Das Mi-
schen mindestens eines Reaktivleimungsmittels mit mindestens einer Stärke erfolgt
10 vorzugsweise in Gegenwart mindestens eines Emulgators. Die Reaktivleimungsmittel sind vorzugsweise praktisch wasserfrei, während Stärke bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25, meistens 5 bis 20 Gew.-% Wasser enthält. Die Stärken können gegebenenfalls getrocknet sein und einen Wassergehalt von 1 bis 2 Gew.-% aufweisen.

15 Reaktivleimungsmittel wie Alkyldiketene und Alkenyl- bzw. Alkylbernsteinsäureanhydride sind bekannte Leimungsmittel für Papier. Sie werden beispielsweise in den zum Stand der Technik genannten Literaturstellen näher beschrieben. Beispiele für Fettalkyldiketene sind Tetradecyldiketen, Oleyldiketen, Palmityldiketen, Stearyldiketen und Behenyldiketen. Geeignet sind außerdem Diketene mit unterschiedlichen Alkylgruppen, z.B. Stearylpalmityldiketen, Behenylstearyldiketen, Behenyloleyldiketen oder Palmityl-
20 behenyldiketen. Vorzugsweise verwendet man Stearyldiketen, Palmityldiketen, Behenyldiketen und Mischungen dieser Diketene, sowie Stearylpalmityldiketen, Palmitylbehenyldiketen und Behenylstearyldiketen.

25 Die Verwendung von Bernsteinsäureanhydriden, die mit langkettigen Alkyl- oder Alkenylgruppen substituiert sind, als Masseleimungsmittel für Papier ist ebenfalls bekannt, vgl. die zum Stand der Technik genannten Veröffentlichungen EP-A-0 609 879, EP-A-0 593 075 und US-A-3,102,064. Alkenylbernsteinsäureanhydride enthalten in der Alkenylgruppe einen Alkylrest mit mindestens 6 C-Atomen in der Alkylengruppe, vorzugsweise einen C₁₄- bis C₂₄- α -Olefinrest. Beispiele für substituierte Bernsteinsäurean-
30 hydride sind Decenylbernsteinsäureanhydrid, Octenylbernsteinsäureanhydrid, Dodecenylbernsteinsäureanhydrid und n-Hexadecenylbernsteinsäureanhydrid. Die als Leimungsmittel für Papier in Betracht kommenden substituierten Bernsteinsäureanhydride werden vorzugsweise mit kationischer Stärke als Schutzkolloid in Wasser emulgiert.

35 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen kann man alle nativen Stärkesorten sowie sämtliche derivatisierten Stärken einsetzen, z.B. native Stärken aus Kartoffeln, Weizen, Roggen, Mais, Erbsen, Tapioka, Manniok, Reis und Sago und derivatisierte Stärken, die beispielsweise durch Umsetzung von nativen Stärken mit Kationisierungsmitteln wie Glycidyltrimethylammoniumchlorid oder 3-Chlor-2-hydroxypropyltri-
40 methylammoniumchlorid oder durch Umsetzung von Stärke mit kationischen Polymeren erhältlich sind, vgl. WO-A-96/13525, Seite 3, Zeile 26 bis Seite 15, Zeile 13. Als kationische Polymere für die Modifizierung von nativen und/oder abgebauten Stärken

(der Abbau der Stärke kann oxidativ, thermisch, enzymatisch oder hydrolytisch erfolgen) verwendet man vorzugsweise Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, Polyethylenimine und/oder basische Acrylamid- bzw. basische Acrylatgruppen enthaltende Polymere wie Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylat oder Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminoethylacrylamid, wobei die genannten Copolymeren üblicherweise in der mit Alkylierungsmitteln wie Methylchlorid quaternierten Form eingesetzt werden.

Von Interesse sind außerdem Stärken, deren Amylopektingehalt mindestens 95 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 98 Gew.-% beträgt, beispielsweise Wachsmaisstärke, Wachswizenstärke oder Wachskartoffelstärke. Sie sind vorzugsweise quaterniert und weisen z.B. einen Substitutionsgrad (D.S.) von 0,01 bis 0,15 auf. Der Substitutionsgrad gibt die Anzahl der kationischen Gruppen pro Monosaccharideinheit in der kationischen Stärke wieder.

Weitere geeignete modifizierte Stärken sind oxidierte native Stärken oder oxidierte derivatisierte Stärken, oxidativ, thermisch, hydrolytisch und/oder enzymatisch abgebaute Stärken, anionisch modifizierte Stärken sowie amphotere Stärken. Eine zusammenfassende Darstellung über Stärken findet man beispielsweise in dem Buch von Günther Tegge, Stärke und Stärkederivate, Hamburg, Bers-Verlag 1984. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird mindestens eine kationische Stärke eingesetzt. Der Substitutionsgrad der kationischen Stärken beträgt beispielsweise 0,01 bis 1,0, vorzugsweise 0,02 bis 0,3.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke kann man gegebenenfalls mindestens ein anionisches Dispergiemittel und/oder oberflächenaktives Mittel mit einem HLB-Wert von beispielsweise 8 bis 20 [zur Definition des HLB-Wertes vgl. W. C. Griffin, Journal of the Society of Cosmetic Chemist, Band 1, 311 (1950)] mitverwenden. Man erreicht dadurch, dass die festen Mischungen beim Eintragen in Wasser besser dispergierbar und die daraus hergestellten Dispersionen stabiler sind als solche Mischungen, die frei von Dispergiemitteln und oberflächenaktiven Mitteln sind. Als anionische Dispergiemittel kommen beispielsweise Kondensationsprodukte aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd Naphthalinsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff sowie Phenol, Phenolsulfonsäure, Formaldehyd und Harnstoff In Betracht. Die anionischen Dispergiemittel können sowohl in Form der freien Säuren, der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und/oder der Ammoniumsalze vorliegen. Die Ammoniumsalze können sich sowohl von Ammoniak als auch von primären, sekundären und tertiären Aminen ableiten, z.B. eignen sich die Ammoniumsalze von Dimethylamin, Trimethylamin, Hexylamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethanolamin, Diethano-

lamin und Triethanolamin. Die oben beschriebenen Kondensationsprodukte sind bekannt und im Handel erhältlich. Sie werden durch Kondensieren der genannten Bestandteile hergestellt, wobei man anstelle der freien Säuren auch die entsprechenden Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzen kann. Als Katalysator bei
5 der Kondensation eignen sich beispielsweise Säuren wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure und Phosphorsäure. Naphthalinsulfonsäure oder deren Alkalimetallsalze werden mit Formaldehyd vorzugsweise im Molverhältnis 1 : 0,1 bis 1 : 2 und meistens im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 1 kondensiert. Das Molverhältnis für die Herstellung von Kondensaten aus Phenol, Phenolsulfonsäure und Formaldehyd liegt ebenfalls in dem oben angegebenen Bereich, wobei man beliebige Mischungen von Phenol
10 und Phenolsulfonsäure anstelle von Naphthalinsulfonsäure bei der Kondensation mit Formaldehyd einsetzt. Anstelle von Phenolsulfonsäure kann man auch die Alkalimetall- und Ammoniumsalze der Phenolsulfonsäure verwenden. Die Kondensation der oben angegebenen Ausgangsstoffe kann gegebenenfalls zusätzlich in Gegenwart von Harnstoff durchgeführt werden. Beispielsweise verwendet man, bezogen auf Naphthalinsulfonsäure oder auf die Mischung von Phenol und Phenolsulfonsäure 0,1 bis 5 Mol
15 Harnstoff pro Mol Naphthalinsulfonsäure beziehungsweise pro Mol der Mischung aus Phenol und Phenolsulfonsäure.

20 Die Kondensationsprodukte haben beispielsweise Molmassen in dem Bereich von 800 bis 100 000, vorzugsweise 1 000 bis 30 000 und insbesondere von 4 000 bis 25 000. Vorzugsweise setzt man als anionische Dispergiermittel Salze ein, die man beispielsweise durch Neutralisation der Kondensationsprodukte mit Alkalimetallhydroxiden wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid oder Ammoniak erhält.

25 Weiterhin sind als anionische Dispergiermittel Ligninsulfonsäure und deren Salze wie Natriumligninsulfonat oder Kaliumligninsulfonat einsetzbar.

Als anionische Dispergiermittel kann man auch amphiphile Copolymerisate aus

30 hydrophoben monoethylenisch ungesättigten Monomeren und hydrophilen Monomeren mit einer anionischen Gruppe wie monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren, monoethylenisch ungesättigten Phosphonsäuren oder deren Mischungen

35 einsetzen. Solche Copolymere haben beispielsweise eine Molmasse M_w von 1 500 bis 100 000. Beispiele für derartige Dispergiermittel sind Copolymerisate aus C_4 - bis C_{12} -Olefinen und Maleinsäureanhydrid. Das molare Verhältnis zwischen Maleinsäureanhydrid und Olefin liegt z.B. in dem Bereich von 0,9 : 1 bis 3 : 1. Diese Copolymerisate
40 werden bevorzugt in hydrolysierte Form als Salze mit Alkalimetall- oder Ammoniumionen eingesetzt. Sofern man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen

ein anionisches Detergiemittel verwendet, so betragen die verwendeten Mengen 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%.

5 Gegebenenfalls kann man bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Mischungen oberflächenaktive Mittel wie alkoxylierte Alkohole mit 12 bis 24 C-Atomen und einem Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsgrad von 4 bis 50, vorzugsweise 5 bis 20 mitverwenden. Bezogen auf Reaktivleimungsmittel beträgt die Menge der gegebenenfalls mitverwendeten oberflächenaktiven Mittel 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,3 bis 3 Gew.-%.

10 Die beiden wesentlichen Komponenten der Mischung – Reaktivleimungsmittel und Stärke – werden vorzugsweise in einem Extruder oder Knetter homogenisiert. Bevorzugte Mischaggregate sind selbstreinigende Extruder, deren Welle bzw. Wellen mit mischenden und/oder knetenden Elementen ausgestattet sind. Geeignete Extruder
15 sind beispielsweise Doppelschneckextruder oder Planetwalzenextruder. Der Wassergehalt der Stärke reicht meistens aus, damit während des Mischens der Stärke mit mindestens einem Reaktivleimungsmittel eine Destrukturierung (Aufschluß) der Stärke erfolgt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Stärke durch Einleiten von Wasserdampf in die Schmelze aufgeschlossen. Besonders homogene Mischungen erhält man, wenn man Reaktivleimungsmittel und Stärke kontinuierlich in
20 einem Extruder unter Einwirkung von Ultraschall mischt.

Der verwendete Extruder läßt sich in mehrere Verfahrenszonen unterteilen. Die einzelnen Verfahrenszonen müssen nicht identisch sein mit den einzelnen Extruderschüssen.
25 Im allgemeinen reicht eine Verfahrenszone über mehrere Extruderschüsse.

Beispielhaft für das erfindungsgemäße Verfahren ist das folgende allgemeine Schema:

30 Zone 1: Zufuhr der Komponenten, kann über mehrere Schüsse reichen und ist versehen mit Zufuhröffnungen für Feststoff, Flüssigkeits- und gegebenenfalls Dampfzufuhr. Dabei können je Extruderschuß eine oder mehrere Zufuhröffnungen vorgesehen sein.

Die Zufuhröffnungen können oben, seitlich oder auch unten an jedem der betrachteten Extruderschüsse angebracht sein, wobei jede erdenkbare Kombination möglich ist,
35 beispielsweise obenliegende große Zufuhröffnungen für Pulverdosierung und unten- oder seitlich liegende für Flüssigdosierungen und gegebenenfalls oben, seitlich oder unten liegende Zufuhröffnungen für Dampf.

40 In einer anderen besonderen Ausführungsform werden die festen Komponenten über eine seitliche Dosier- und Füttereinrichtung dem Extruder zugeführt und die flüssigen Komponenten und gegebenenfalls der Dampf werden seitlich, von oben oder von unten eingeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die festen, im allgemeinen pulverförmigen Komponenten (Stärke) über eine Seitenfüttereinrichtung in den gleichen Schuß wie die flüssigen Komponenten (Reaktivleimungsmittel) eingeführt. Dampf kann gegebenenfalls einen Schuß stromab über ein Ventil zugeführt werden. Im Bereich der Zone 1 sind die Schneckenelemente beispielsweise als reine Fördererlemente ausgebildet, wobei sie sich in Steigung, Gangzahl und Profil entsprechend der Aufgabenstellung unterscheiden können. In einer bevorzugten Ausführung werden zweigängige Schneckenelemente unterschiedlicher Steigung mit Erdmenger-Profil eingesetzt. Denkbar sind jedoch auch andere Profile, wie beispielsweise Schubkantenprofil u.a.

In der sich daran anschließenden Zone 2, die sich in der Regel ebenfalls über mehrere Extruderschüsse erstreckt, erfolgt der Stärkeaufschluß durch intensives Vermischen und Kneten der Komponenten. In der Regel werden hier geschlossene Gehäuse eingesetzt. Die Extruderschnecke ist in diesem Bereich mit fördernden und mischenden Elementen ausgestattet, die je nach eingesetzten Ausgangsstoffen und deren Mengenverhältnis unterschiedlich ausgewählt und angeordnet werden können. Als fördernde Elemente kommen zunächst alle bereits unter Zone 1 beschriebenen Elemente in Frage. Als mischende und knetende Elemente kommen neutrale oder fördernde Knetblöcke unterschiedlicher Breite und Knetscheibenzahl in Betracht, wobei auch rückwärts fördernde Knetblöcke geeignet sind. Weiterhin geeignete Mischelemente sind Zahnscheiben, Zahnmischelemente und Schmelzemischelemente der unterschiedlichsten Ausführungsformen, wie sie von den verschiedenen Herstellern angeboten werden. Auch Stauscheiben und rückwärts fördernde Schneckenelemente können den gewünschten Mischeffekt ausüben. In einer besonderen erfindungsgemäßen Ausführungsform ist der Extruder in einem Teil der Zone 2 abwechselnd mit fördernden und einzelnen Misch- und Knetelementen ausgestattet. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform abwechselnd mit fördernden Elementen und Gruppierungen von Knetelementen.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird der Aufschluß der Stärke durch das zusätzliche Einbringen von Energie, beispielsweise mit Hilfe von Ultraschall unterstützt.

An die Zone 2 schließt sich die Einmischzone 3 an, in der die aufgeschlossene Stärke mit einer Schmelze mindestens eines Reaktivleimungsmittels vereinigt wird. Das Reaktivleimungsmittel wird separat vom Extruder, beispielsweise in einem Kessel aufgeschmolzen. Die Dosierung der Schmelze des Reaktivleimungsmittels erfolgt am Anfang der Einmischzone, beispielsweise über ein Einspritzventil durch eine Öffnung in dem entsprechenden Extruderschuß von oben, von unten oder von der Seite des Extruders. Denkbar sind auch mehrere Einspritzöffnungen, die parallel nebeneinander, übereinander, gegenüberliegend oder kreisförmig um den Extruderquerschnitt angeordnet sein

können. Außer dem Dosierschuß mit mindestens einer Dosieröffnung enthält der Einmischabschnitt weitere geschlossene Gehäuseschüsse.

Die Extruderschnecke enthält in diesem Abschnitt fördernde und mischende Elemente. Geeignet sind Elemente, wie sie beispielsweise in den Beschreibungen der Zonen 1 und 2 beschrieben sind. Die Anordnung erfolgt vorzugsweise derart, dass mischende und fördernde Elemente miteinander abwechseln. Beispielfhaft seien erwähnt Gruppen aus fördernden Knetblöcken oder Zahnmischelementen, wobei auch Kombinationen aus fördernden und rückfördernden oder fördernden und neutralen Knetblöcken geeignet sind.

Anschließend an die Einmischzone 3 folgt die Entgasungszone 4. In diesem Bereich weist der Extruder einen oder mehrere Gehäuseschüsse mit einer oder mehreren Entgasungsöffnungen auf. Die Entgasungsöffnungen haben bevorzugt einen großen Querschnitt, um eine möglichst hohe Entgasungsleistung zu gewährleisten. Sie können nach oben angeordnet sein, oder seitlich nach einer oder zwei Seiten, oder sowohl nach oben als auch seitlich, als auch nach unten, wenn geeignete Maßnahmen getroffen werden, um das Heraustreten des Extruderinhalts zu unterbinden. Die Entgasungsöffnungen können rein atmosphärisch betrieben werden, oder teilweise atmosphärisch und teilweise unter Vakuum. In bestimmten Fällen ist auch ein Betrieb unter Überdruck denkbar. In der Entgasungszone werden leicht flüchtige Bestandteile aus der Mischung entfernt, insbesondere wird in diesem Teil des Extruders das für den Stärkeaufschluß erforderliche Wasser ganz oder teilweise aus der Mischung entfernt.

Die Entgasungen können als einfacher Entgasungsdom mit entsprechenden Einsätzen in den Extruderöffnungen betrieben werden. Es ist aber auch, um den Austritt von Produkt zu verhindern, die Verwendung von Rückhalteschnecken auf den Entgasungsöffnungen möglich. In einer besonders bevorzugten Ausführung werden die Entgasungen atmosphärisch und ohne Rückhalteschnecken betrieben. In einer anderen bevorzugten Ausführung werden die Entgasungen unter Vakuum betrieben. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Entgasungen bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt, beispielsweise die erste atmosphärisch und die weiteren unter vermindertem Druck. Die Extruderschnecke weist im Entgasungsbereich im wesentlichen Fördererelemente auf. In einer besonderen Ausführungsform kann bei Betreiben unterschiedlicher Entgasungsöffnungen bei unterschiedlichem Druck auch die Verwendung von stauenden Elementen (wie beispielsweise unter Zone 1 und 2 als knetende Elemente beschrieben) von Vorteil sein.

An die Entgasungszone 4 schließt sich die Austragszone 5 an. Diese besteht aus einem oder mehreren geschlossenen Gehäusen mit fördernden Schneckenelementen. Die Austragszone kann mit einer Düsenplatte, einer Schlitzdüse oder anderen Elementen abgeschlossen sein. Der Extruder kann aber auch direkt mit einem formgebenden

Verfahrensteil verbunden sein, in dem die austretende Schmelze in eine weiter verarbeitbare Form (Pulver, Granulat, Strang, Schuppen) gebracht wird. Für die Herstellung von Pellets oder Schuppen werden die nach dem Stand der Technik bekannten Maschinen wie z.B. Kühlband, Kühlwalze oder ähnliches verwendet. Für Pulver werden in der Regel Mahlaggregate angeschlossen.

In einer besonderen Ausführungsform wird der Extruder im Austragsbereich gekühlt, so dass das fertige Produkt als agglomeriertes Pulver ausgetragen wird. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird die abkühlende Schmelze über eine Düsenleiste auf ein Kühlband oder eine Kühlwalze getropft, wobei sie erstarrt. Das Produkt wäre in diesem Fall ein staubfreies Granulat oder Pastillen.

Das Mischen von Reaktivleimungsmittel und Stärke erfolgt in Gegenwart eines Destrukturierungsmittels für Stärke. Solche Mittel sind für den Aufschluß von Stärke notwendig. Beispiele für Destrukturierungsmittel sind Wasser, Alkohole, Harnstoff, Dimethylharnstoff und/oder Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid und ein- oder beidseitig mit C₁- bis C₂₂-Alkylgruppen endgruppenverschlossene Polyalkylenglykole. Bevorzugt eingesetztes Destrukturierungsmittel ist Wasser, das beispielsweise aufgrund des Feuchtegehalts von Stärke praktisch immer bei der Herstellung der Mischungen anwesend ist oder beim Mischen zugesetzt wird. Wie oben bereits beschrieben, kann Wasser auch dampfförmig, insbesondere als überhitzter Wasserdampf in die Mischapparatur eingebracht werden.

Reaktivleimungsmittel und Stärke werden beispielsweise im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 eingesetzt. Das Mischungsverhältnis von Reaktivleimungsmittel zu Stärke liegt meistens zwischen 9 Gew.-Teilen Reaktivleimungsmittel und 1 Gew.-Teil Stärke bis zu 1 Gew.-Teil Reaktivleimungsmittel und 9 Gew.-Teilen Stärke. Besonders bevorzugte Mischungen enthalten 2 bis 6, insbesondere 3 bis 5 Gew.-Teile Reaktivleimungsmittel auf 1 Gew.-Teil Stärke.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung fester Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke, wobei man mindestens ein Reaktivleimungsmittel mit mindestens einer Stärke in einer Schmelze in Gegenwart mindestens eines Destrukturierungsmittels für Stärke unter Einwirkung von Scherkräften bei Temperaturen von 65 bis 250°C, vorzugsweise 75 bis 190°C mischt und die Schmelze anschließend auf Raumtemperatur abkühlt. Das Mischen der einzelnen Komponenten kann diskontinuierlich oder auch kontinuierlich vorgenommen werden. Als Reaktivleimungsmittel wird beispielsweise mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketene, C₁₂- bis C₃₀-Alkylbernsteinsäureanhydride, C₁₂- bis C₃₀-Alkenylbernsteinsäureanhydride oder deren Mischungen und als Stärke vorzugsweise eine kationische Stärke eingesetzt. Beide Komponenten werden vorzugsweise in Ge-

genwart mindestens eines Emulgators in einem Extruder unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf in der Mischzone des Extruders gemischt. Um besonders homogene Mischungen herzustellen, führt man das Mischen der Komponenten kontinuierlich in einem Extruder unter Einwirkung von Ultraschall durch.

5

Die so erhältlichen Mischungen, die bei Raumtemperatur in fester Form vorliegen, beispielsweise als Pulver, Stränge, Schuppen oder Granulate, sind – insbesondere wenn sie einen Emulgator enthalten – leicht in Wasser dispergierbar. Die Teilchengröße der Reaktivleimungsmittel in der Mischung mit Stärke beträgt beispielsweise 0,1 bis 100 μm , vorzugsweise 0,5 bis 5 μm . Die Reaktivleimungsmittel liegen in der festen Mischung als Gemenge bzw. Aggregate vor. Die erfindungsgemäßen Mischungen werden in Form von wässrigen Dispersionen als Prozesshilfsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet. Solche wässrigen Dispersionen, die dem Papierstoff bei der Papierherstellung zugesetzt werden, führen zur Masseleimung und zur Verfestigung von Papier. Sie können jedoch auch zur Oberflächenleimung von Papier eingesetzt werden.

15

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben sind Gewichtsprozent, sofern sich aus dem Zusammenhang nichts anderes ergibt.

20

Die Bestimmung des Leimungsgrades erfolgte nach Cobb₆₀ gemäß DIN EN 20 535. Die Tintenschwimmzeit wurde gemäß DIN 53 126 mit einer Prüftinte (blau) bestimmt. Der mittlere Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen der Dispersionen wurde durch Fraunhofer-Beugung mit einem Coulter Gerät vom Typ LS 230 mit einem small volume module bestimmt.

25

Beispiel 1

30

Man verwendete einen Technikumsextruder der Baureihe ZSK 25 der Firma Coperion Werner & Pfleiderer mit einem Schneckendurchmesser von 25 mm und einer Gesamtlänge von 13 Schuß.

35

In Schuß 2 wurde über eine Förderschnecke vom Typ ZSB 25 seitlich die Stärke als Pulver zugefahren. In den gleichen Schuß wurde eine Mischung aus Wasser und Emulgator eingepumpt.

In Schuß 3 wurde über einen Dampferzeuger Dampf mit der in Tabelle 1 angegebenen Temperatur eindosiert.

40

Schuß 4-6 beinhaltete die Stärke-Aufschlußzone mit Gruppierungen von Knetblöcken. In diesem Bereich war zur Unterstützung des Aufschlusses der Stärke und einer besseren Homogenisierung ein Ultraschall-Finger (Dr. Hilscher, Watt) eingebaut.

Schuß 7-9 beinhaltet die Einmischzone von Alkyldiketen (AKD) . AKD wurde in einem separaten Behälter aufgeschmolzen und mittels einer Pumpe mit definiertem Durchsatz eindosiert.

- 5 Schuß 10-11 beinhaltet die Entgasungszonen mit obenliegenden atmosphärisch betriebenen Entgasungsöffnungen.

Schuß 12-13 beinhaltet die Austragszonen, die bei niedrigeren Temperaturen als der restliche Extruder betrieben wurden.

10

Alle relevanten Daten sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Komponente 1 : kationische Stärke Hi-Cat® (Fa. Roquette) 21370, 89%ig

Komponente 2 : handelsüblicher anionischer Emulgator (Naphthalinsulfonsäure-Kondensationsprodukt (Tamol® NN) in Wasser gelöst, 6,23%ig

15

Komponente 3 : Dampf, 180°C Zufuhrtemperatur

Komponente 4 : C₁₆-/C₁₈-Alkyldiketen (separat aufgeschmolzen und mit einer Temperatur von 75-80°C dosiert)

20 Tabelle 1

Komponente	Einheit	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
1	g/h	810	972	1620
2	g/h	600	720	900
3	g/h	450	540	900
4	g/h	3000	3600	6000
Schneckendrehzahl	min ⁻¹	150	150	150
Verweilzeit	sec	134	124	80
Temperaturprofile	°C			
Schüsse 1 - 5		100	100	100
Schüsse 6 - 10		110	110	110
Schuss 11		29	27	74
Schuss 12		29	27	22
Ultraschall Amplitude	%	100	100	100
NFA	%	82,4	81,4	82,4
Produktkonsistenz am Extruderausgang		weiß, bröckelig	weiß, bröckelig	weiß, bröckelig

Beispiele 4 bis 6

Emulgieren der Mischungen aus AKD und Stärke in Wasser

- 5 468 g der nach den Beispielen 1 bis 3 hergestellten Mischungen aus Alkyldiketen und Stärke wurden in 1,032 kg vollentsalztem Wasser bei einer Temperatur von 85°C mit einem Ultraturrax während 10 Minuten emulgiert und anschließend in einem APV-Gaulin Hochdruckhomogenisator der Type LAB 100 zweimal bei 150 bar homogenisiert. Danach kühlte man die Emulsion sofort auf 20°C ab und bestimmte die in Tabelle 2
- 10 angegebenen Eigenschaften der Dispersionen.

Anwendungstechnische Prüfung als Masseleimungsmittel:

- 15 Man stellte eine 0,8%ige Slurry eines Gemisches aus Birken- und Kiefernulfat in Wasser her. Zu dieser Fasersuspension wurden 20% gemahlenes Calciumcarbonat, bezogen auf Faserstoff, dosiert. Anschließend wurden 0,5% einer kationischen Massestärke, die laut Tabelle 2 eingesetzten Leimungsmittel in einer Konzentration von jeweils 0,08 g/l und ein Retentionsmittel (anionisches Polyacrylamid) zugegeben. Daraus
- 20 stellte man dann in einem Rapid-Köthen-Blattbildner Laborblätter mit einem Flächengewicht von 80 g/m² her, trocknete sie, klimatisierte sie 24h bei 23°C und einer relativen Luftfeuchte von 50% und bestimmte dann die Leimungswirkung der jeweils verwendeten Leimungsmittel. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

	Stabilität der Disper- sion nach 90 d / RT	Viskosität der Disper- sion nach 90 d / RT	Teilchen- größen- verteilung in μm	Cobb ₆₀ mit 0,08g/l	Tintenschwimm- dauer in min
Basoplast 2030 LC* (Vergleichs- beispiel)	Mittel	600 mpas	1,2	35	35
Beispiel 4 (Dispersion der Mi- schung von Beisp. 1)	Sehr gut	520 mPas	0,8	31	35
Beispiel 5 (Dispersion der Mi- schung von Beisp. 2)	Gut	420 mPas	0,72	30	35
Beispiel 6 (Dispersion der Mi- schung von Beisp. 3)	Sehr gut	550 mPas	0,75	31	35

* Basoplast 2030 LC ist eine handelsübliche 20,5 %ige wässrige AKD Dispersion

Patentansprüche

1. Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass sie erhältlich sind durch Mischen mindestens eines Reaktivleimungsmittels mit mindestens einer Stärke in einer Schmelze in Gegenwart mindestens eines Destrukturierungsmittels für Stärke unter Einwirkung von Scherkräften bei Temperaturen von 65 bis 250°C und Abkühlen der Schmelze auf Raumtemperatur.
2. Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reaktivleimungsmittel mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketene, C₁₂- bis C₃₀-Alkylbernsteinsäureanhydride, C₁₂- bis C₃₀-Alkenylbernsteinsäureanhydride oder deren Mischungen und als Stärke eine kationische Stärke einsetzt und das Mischen in Gegenwart mindestens eines Emulgators durchführt.
3. Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen der Komponenten in einem Extruder oder Kneeter erfolgt.
4. Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischen der Komponenten kontinuierlich in einem Extruder unter Einwirkung von Ultraschall erfolgt.
5. Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass man als Destrukturierungsmittel Wasser, Alkohole, Harnstoff, Dimethylharnstoff und/oder Polyalkylenglykole einsetzt.
6. Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man Reaktivleimungsmittel und Stärke im Gewichtsverhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 einsetzt.
7. Feste Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Stärke während des Mischvorgangs durch Einleiten von Wasserdampf in die Schmelze aufgeschlossen wird.
8. Verfahren zur Herstellung fester Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens ein Reaktivleimungsmittel mit mindestens einer Stärke in einer Schmelze in Gegenwart mindestens eines Destrukturierungsmittels für Stärke unter Einwirkung von Scher-

kräften bei Temperaturen von 65 bis 250°C mischt und die Schmelze anschließend auf Raumtemperatur abkühlt.

- 5 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Reaktivleimungsmittel mindestens eine Verbindung aus der Gruppe der C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketene, C₁₂- bis C₃₀-Alkylbernsteinsäureanhydride, C₁₂- bis C₃₀-Alkenylbernsteinsäureanhydride oder deren Mischungen und als Stärke eine kationische Stärke einsetzt und beide Komponenten in Gegenwart mindestens eines Emulgators in einem Extruder unter Einleiten von überhitztem Wasserdampf
- 10 in die Mischzone des Extruders mischt.
- 15 10. Verwendung der festen Mischungen aus einem Reaktivleimungsmittel und Stärke nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in Form von wässrigen Dispersionen als Prozesshilfsmittel bei der Herstellung von Papier.
11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Dispersionen zur Masse- und Oberflächenleimung und zur Verfestigung von Papier eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 2004/011608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 D21H21/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/33979 A (AKZO NOBEL N.V; EKA CHEMICALS AB; FROELICH, STEN; LINDGREN, ERIK; SIKK) 6 August 1998 (1998-08-06) claims 1-22; examples 4,6,9	1,2,8, 10,11
X	DE 199 52 354 A1 (NOPCO PAPER TECHNOLOGY HOLDING AS, DRAMMEN) 3 May 2001 (2001-05-03) claims 1-9; examples 1-4	1,2,8, 10,11
X	US 6 001 166 A (ETTL ET AL) 14 December 1999 (1999-12-14) claims 1-8	1,2,8, 11,12
X	EP 1 176 254 A (ATO B.V) 30 January 2002 (2002-01-30) claims 1-10; examples A,10	1,8,10, 11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 March 2005

Date of mailing of the international search report

17/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Karlsson, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/011608

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/88262 A (BAYER CORPORATION) 22 November 2001 (2001-11-22) claims 1-25	1-25
X,P	WO 2004/022850 A (STFI, SKOGSINDUSTRINS TEKNISKA FORSKNINGSINSTITUT; LINDSTROEM, TOM) 18 March 2004 (2004-03-18) page 8; claims 1-10	1,8,10, 11
A	EP 0 418 015 A (ALBRIGHT & WILSON LIMITED) 20 March 1991 (1991-03-20) the whole document	1-11
A	US 2002/096290 A1 (LINDGREN ERIK ET AL) 25 July 2002 (2002-07-25) the whole document	1-11
A	US 3 223 544 A (SAVINA ANTHONY RALPH) 14 December 1965 (1965-12-14) cited in the application the whole document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011608

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9833979	A	06-08-1998	AT 225436 T AU 729833 B2 AU 6010098 A BR 9807040 A CA 2280137 A1 CN 1107766 C DE 69808436 D1 DE 69808436 T2 DK 963484 T3 EP 0963484 A1 ES 2183324 T3 ID 22797 A JP 3175774 B2 JP 2000509448 T NO 993741 A NZ 336787 A PT 963484 T RU 2169224 C2 WO 9833979 A1 SK 103099 A3 US 5969011 A US 6165259 A	15-10-2002 08-02-2001 25-08-1998 28-03-2000 06-08-1998 07-05-2003 07-11-2002 10-07-2003 20-01-2003 15-12-1999 16-03-2003 09-12-1999 11-06-2001 25-07-2000 27-09-1999 28-04-2000 31-01-2003 20-06-2001 06-08-1998 16-05-2000 19-10-1999 26-12-2000
DE 19952354	A1	03-05-2001	AU 5076100 A WO 0132985 A1	14-05-2001 10-05-2001
US 6001166	A	14-12-1999	DE 19540998 A1 AT 221594 T CA 2231541 A1 DE 59609517 D1 WO 9717491 A1 EP 0858529 A1	07-05-1997 15-08-2002 15-05-1997 05-09-2002 15-05-1997 19-08-1998
EP 1176254	A	30-01-2002	EP 1176254 A1 AU 8632201 A CA 2419946 A1 EP 1303667 A1 WO 0208516 A1 US 2004011487 A1	30-01-2002 05-02-2002 31-01-2002 23-04-2003 31-01-2002 22-01-2004
WO 0188262	A	22-11-2001	US 6576049 B1 AU 6149001 A CA 2408695 A1 EP 1290277 A2 WO 0188262 A2 US 2003205167 A1	10-06-2003 26-11-2001 22-11-2001 12-03-2003 22-11-2001 06-11-2003
WO 2004022850	A	18-03-2004	WO 2004022850 A1	18-03-2004
EP 0418015	A	20-03-1991	AU 6231790 A BR 9004518 A CA 2024975 A1 EP 0418015 A1 JP 3167391 A NO 903926 A ZA 9007216 A	14-03-1991 10-09-1991 12-03-1991 20-03-1991 19-07-1991 12-03-1991 31-07-1991
US 2002096290	A1	25-07-2002	US 2004206467 A1	21-10-2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011608

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002096290	A1	AU 8035901 A	18-02-2002
		AU 8036001 A	18-02-2002
		AU 8036101 A	18-02-2002
		AU 8275101 A	18-02-2002
		BR 0112904 A	01-07-2003
		BR 0112905 A	24-06-2003
		BR 0112906 A	24-06-2003
		BR 0112907 A	24-06-2003
		CA 2418400 A1	14-02-2002
		CA 2418413 A1	14-02-2002
		CA 2418416 A1	14-02-2002
		CA 2418424 A1	14-02-2002
		CN 1446282 A	01-10-2003
		CN 1449464 A	15-10-2003
		CN 1455834 A	12-11-2003
		CN 1449465 A	15-10-2003
		CZ 20030371 A3	17-03-2004
		CZ 20030372 A3	17-03-2004
		EP 1309755 A1	14-05-2003
		EP 1309756 A1	14-05-2003
		EP 1309758 A1	14-05-2003
		EP 1309757 A1	14-05-2003
		JP 2004506103 T	26-02-2004
		JP 2004514796 T	20-05-2004
		JP 2004506104 T	26-02-2004
		JP 2004506105 T	26-02-2004
		NO 20030559 A	04-02-2003
		NZ 523956 A	27-02-2004
		PL 360260 A1	06-09-2004
		WO 0212622 A1	14-02-2002
		WO 0212623 A1	14-02-2002
		WO 0212624 A1	14-02-2002
		WO 0212626 A1	14-02-2002
		US 2002166648 A1	14-11-2002
		US 2003019599 A1	30-01-2003
		US 2002096275 A1	25-07-2002
		US 2002100567 A1	01-08-2002
		US 2002096289 A1	25-07-2002
		PL 360372 A1	06-09-2004
		ZA 200301792 A	19-04-2004
		TW 574455 B	01-02-2004
		TW 593839 B	21-06-2004
		TW 583378 B	11-04-2004
US 3223544	A	14-12-1965	NONE

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011608

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 D21H21/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98/33979 A (AKZO NOBEL N.V; EKA CHEMICALS AB; FROELICH, STEN; LINDGREN, ERIK; SIKK) 6. August 1998 (1998-08-06) Ansprüche 1-22; Beispiele 4,6,9	1,2,8, 10,11
X	DE 199 52 354 A1 (NOPCO PAPER TECHNOLOGY HOLDING AS, DRAMMEN) 3. Mai 2001 (2001-05-03) Ansprüche 1-9; Beispiele 1-4	1,2,8, 10,11
X	US 6 001 166 A (ETTL ET AL) 14. Dezember 1999 (1999-12-14) Ansprüche 1-8	1,2,8, 11,12
X	EP 1 176 254 A (ATO B.V) 30. Januar 2002 (2002-01-30) Ansprüche 1-10; Beispiele A,10	1,8,10, 11
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. März 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Karlsson, L

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011608

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/88262 A (BAYER CORPORATION) 22. November 2001 (2001-11-22) Ansprüche 1-25 -----	1-25
X,P	WO 2004/022850 A (STFI, SKOGSINDUSTRINS TEKNISKA FORSKNINGSINSTITUT; LINDSTROEM, TOM) 18. März 2004 (2004-03-18) Seite 8; Ansprüche 1-10 -----	1,8,10, 11
A	EP 0 418 015 A (ALBRIGHT & WILSON LIMITED) 20. März 1991 (1991-03-20) das ganze Dokument -----	1-11
A	US 2002/096290 A1 (LINDGREN ERIK ET AL) 25. Juli 2002 (2002-07-25) das ganze Dokument -----	1-11
A	US 3 223 544 A (SAVINA ANTHONY RALPH) 14. Dezember 1965 (1965-12-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-11

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011608

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9833979	A	06-08-1998	AT 225436 T 15-10-2002
		AU 729833 B2 08-02-2001	
		AU 6010098 A 25-08-1998	
		BR 9807040 A 28-03-2000	
		CA 2280137 A1 06-08-1998	
		CN 1107766 C 07-05-2003	
		DE 69808436 D1 07-11-2002	
		DE 69808436 T2 10-07-2003	
		DK 963484 T3 20-01-2003	
		EP 0963484 A1 15-12-1999	
		ES 2183324 T3 16-03-2003	
		ID 22797 A 09-12-1999	
		JP 3175774 B2 11-06-2001	
		JP 2000509448 T 25-07-2000	
		NO 993741 A 27-09-1999	
		NZ 336787 A 28-04-2000	
		PT 963484 T 31-01-2003	
		RU 2169224 C2 20-06-2001	
		WO 9833979 A1 06-08-1998	
		SK 103099 A3 16-05-2000	
		US 5969011 A 19-10-1999	
		US 6165259 A 26-12-2000	
DE 19952354	A1	03-05-2001	AU 5076100 A 14-05-2001
			WO 0132985 A1 10-05-2001
US 6001166	A	14-12-1999	DE 19540998 A1 07-05-1997
			AT 221594 T 15-08-2002
			CA 2231541 A1 15-05-1997
			DE 59609517 D1 05-09-2002
			WO 9717491 A1 15-05-1997
			EP 0858529 A1 19-08-1998
EP 1176254	A	30-01-2002	EP 1176254 A1 30-01-2002
			AU 8632201 A 05-02-2002
			CA 2419946 A1 31-01-2002
			EP 1303667 A1 23-04-2003
			WO 0208516 A1 31-01-2002
			US 2004011487 A1 22-01-2004
WO 0188262	A	22-11-2001	US 6576049 B1 10-06-2003
			AU 6149001 A 26-11-2001
			CA 2408695 A1 22-11-2001
			EP 1290277 A2 12-03-2003
			WO 0188262 A2 22-11-2001
			US 2003205167 A1 06-11-2003
WO 2004022850	A	18-03-2004	WO 2004022850 A1 18-03-2004
EP 0418015	A	20-03-1991	AU 6231790 A 14-03-1991
			BR 9004518 A 10-09-1991
			CA 2024975 A1 12-03-1991
			EP 0418015 A1 20-03-1991
			JP 3167391 A 19-07-1991
			NO 903926 A 12-03-1991
			ZA 9007216 A 31-07-1991
US 2002096290	A1	25-07-2002	US 2004206467 A1 21-10-2004

DESI AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011608

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2002096290 A1		AU 8035901 A	18-02-2002
		AU 8036001 A	18-02-2002
		AU 8036101 A	18-02-2002
		AU 8275101 A	18-02-2002
		BR 0112904 A	01-07-2003
		BR 0112905 A	24-06-2003
		BR 0112906 A	24-06-2003
		BR 0112907 A	24-06-2003
		CA 2418400 A1	14-02-2002
		CA 2418413 A1	14-02-2002
		CA 2418416 A1	14-02-2002
		CA 2418424 A1	14-02-2002
		CN 1446282 A	01-10-2003
		CN 1449464 A	15-10-2003
		CN 1455834 A	12-11-2003
		CN 1449465 A	15-10-2003
		CZ 20030371 A3	17-03-2004
		CZ 20030372 A3	17-03-2004
		EP 1309755 A1	14-05-2003
		EP 1309756 A1	14-05-2003
		EP 1309758 A1	14-05-2003
		EP 1309757 A1	14-05-2003
		JP 2004506103 T	26-02-2004
		JP 2004514796 T	20-05-2004
		JP 2004506104 T	26-02-2004
		JP 2004506105 T	26-02-2004
		NO 20030559 A	04-02-2003
		NZ 523956 A	27-02-2004
		PL 360260 A1	06-09-2004
		WO 0212622 A1	14-02-2002
		WO 0212623 A1	14-02-2002
		WO 0212624 A1	14-02-2002
		WO 0212626 A1	14-02-2002
		US 2002166648 A1	14-11-2002
		US 2003019599 A1	30-01-2003
		US 2002096275 A1	25-07-2002
		US 2002100567 A1	01-08-2002
		US 2002096289 A1	25-07-2002
		PL 360372 A1	06-09-2004
		ZA 200301792 A	19-04-2004
		TW 574455 B	01-02-2004
		TW 593839 B	21-06-2004
		TW 583378 B	11-04-2004
US 3223544 A	14-12-1965	KEINE	

BEST AVAILABLE COPY